

RECEIVED

25 APR 2005

PCT/JP 03/14354

10/532531

12.11.03

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 1 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 2 8 2 8 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 2 8 2 8 9]

出 願 人
Applicant(s): 日 本 製 紙 株 式 会 社
ハ リ マ 化 成 株 式 会 社

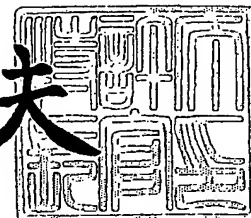
RECEIVED	
09 JAN 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 1 8 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 1 0 4 8 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02-1227

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 - 2 1 - 1 日本製紙株式会社 商品
研究所内

【氏名】 鈴木 淳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 - 2 1 - 1 日本製紙株式会社 商品
研究所内

【氏名】 田中 憲文

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 - 2 1 - 1 日本製紙株式会社 商品
研究所内

【氏名】 吉田 正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 - 2 1 - 1 日本製紙株式会社 商品
研究所内

【氏名】 川島 正典

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 - 4 ハリマ化成株式
会社内

【氏名】 橋口 芳春

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 - 4 ハリマ化成株式
会社内

【氏名】 松永 洋子

【特許出願人】

【識別番号】 000183484

【氏名又は名称】 日本製紙株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000233860

【氏名又は名称】 ハリマ化成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100087631

【弁理士】

【氏名又は名称】 滝田 清暉

【選任した代理人】

【識別番号】 100110249

【弁理士】

【氏名又は名称】 下田 昭

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011017

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録媒体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、コロイダルシリカを主成分とするインク受理層と該インク受理層上にポリマー分散物を塗工してなる光沢層を有するインクジェット記録媒体であって、前記ポリマー分散物が、単量体成分として、少なくともカチオン性単量体、（メタ）アクリルアミド、スチレン及びメチルメタクリレートとを共重合反応させたスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物であると共に、該ポリマー分散物中のポリマー微粒子が粒子形状を保ったまま前記インク受理層上に存在して前記光沢層を形成していることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項 2】 前記ポリマー分散物中のスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の平均粒子径が 1 0 0 ～ 2 0 0 n m である、請求項 1 に記載されたインクジェット記録媒体。

【請求項 3】 光沢層側表面の 7 5 度鏡面光沢度が 5 0 % 以上である、請求項 1 又は 2 に記載されたインクジェット記録媒体。

【請求項 4】 支持体とインク受理層の間に、微粒子状の合成シリカと親水性バインダーからなるアンダー層を設けてなる、請求項 1 ～ 3 の何れかに記載されたインクジェット記録媒体。

【請求項 5】 前記ポリマー分散物が、単量体成分として、カチオン性単量体を 2 ～ 3 0 重量 % 含有する、請求項 1 ～ 4 の何れかに記載されたインクジェット記録媒体。

【請求項 6】 支持体上に、必要に応じて微粒子合成シリカと親水性バインダーからなるアンダー層を設けた後インク受理層を設け、次いで、ポリマー分散物を該インク受理層上に塗工・乾燥し、カレンダー処理を行わないことを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の所属する技術分野】

本発明はインクジェット記録媒体に関し、特に、高い光沢性やインク吸収性を有すると共に、発色性や色再現性にも優れた、良好な画像品質を得られるインクジェット記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式は、フルカラー化が容易なことや印字騒音が少ないことなどから近年急速に普及してきた。この方式はノズルから記録媒体に向けてインクの微小液滴を高速で飛翔、付着させて画像や文字などの記録を行うものであり、インク中には多量の溶媒を含む。従って、記録媒体としては速やかにインクを吸収する必要がある。また、最近のコンピューターやデジタルカメラの普及により、銀塩写真に近い画像が求められるようになってきている。そこで、インクジェット記録用紙には高い発色性、解像度及び色再現性が必要となり、これに対応するため表面にインク受理層を設けたいわゆる塗工紙が開発されている。

【0003】

高い発色性、解像度及び色再現性を持つ銀塩写真に近い画像をインクジェット記録方式で得るために、記録用紙に光沢を持たせることが従来から行われている。光沢のあるインクジェット記録用紙を得るための従来技術としては、例えば、インク受理層の上に粒子径が300nm以下のコロイド粒子の層を設け、75度鏡面光沢度が25%以上という光沢度を持たせたり、支持体上にコロイダルシリカと接着剤を含有するインク受理層を2層以上設ける方法、あるいはインク受理層を2層以上にして上層を光沢発現層にする方法等が開示されている（例えば特許文献1～6等）。本発明者らも、支持体、及び該支持体上に順次設けたインク吸収層及びコロイダルシリカ層とからなるインクジェット記録用紙を既に提案した（特許文献7）。

【0004】

【特許文献1】

特開平7-101142号公報

【特許文献2】

特開平9-183265号公報

【特許文献 3】

特開平 3 - 2 1 5 0 8 0 号公報

【特許文献 4】

特開平 3 - 2 5 6 7 8 5 号公報

【特許文献 5】

特開平 7 - 8 9 2 2 0 号公報

【特許文献 6】

特開平 7 - 1 1 7 3 3 5 号公報

【特許文献 7】

特開 2 0 0 0 - 1 9 0 6 2 6 号公報

【0 0 0 5】

上記の如く、一般に光沢感を付与するためには、粒子径の小さな顔料である、シリカなどのコロイド粒子とバインダーを用いる手法が多く行われているが、球状のコロイド粒子を用いると造膜後の空隙が小さくなるのでインク吸収速度が小さくなるという欠点がある。また、コロイダルシリカは合成非晶質シリカとは異なって内部空隙を持たないので、コロイダルシリカをインク受理層に使用する場合には、必要とされるインク吸収容量を得るためにインク受理層を厚くする必要がある。しかしながら、インク受理層を厚くすると粉落ち現象が発生しやすくなる。そこでバインダーの配合量を増やして粉落ちを防止した場合には、特に表面でのインク吸収速度が遅くなってブリード現象が発生し、高解像度の印字画像が得られないという欠点があった。

【0 0 0 6】

さらに、スーパーカレンダーやグロスカレンダー方式、すなわち圧力や温度をかけたロールに単純に通紙することにより、高光沢を付与する方法もある。しかしながらコロイダルシリカはもとより、一般にインク受理層に用いられる無機顔料には熱可塑性が無いため、上記のようにカレンダー処理を行っても無機顔料は変形しないから、所望する高光沢が得られないばかりか、塗工層の空隙が減少してインク吸収性が悪化するという欠点があった。

【0 0 0 7】

一方光沢を付与する目的で、(メタ)アクリルアミドを含むアクリル・スチレン系ポリマー分散物を、インク透過性が生ずるように塗布したインクジェット記録用紙が知られている。この場合には前記ポリマー分散物が特に水溶性の(メタ)アクリルアミドを共重合しているのも、特にインクの浸透性が良好となる。更に、スチレン、アクリル系モノマーを主成分として共重合させているのも、ガラス転移温度が室温に比べ十分に高い粒子となる上、特に重合時に反応性乳化剤を使用することにより、得られた共重合体の熔融温度以下でもポリマー粒子同士が点接着し、空隙を保った層となるので、空隙を利用してインクの浸透が図られる(特許文献8)。しかしながら、上記ポリマー分散物を用いた場合には、発色性及び色再現性に劣ると言う欠点があった。

【特許文献8】

特開2001-277704号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上記したように、インクジェット記録媒体のインク吸収性と光沢性、さらには発色性や色再現性といった相反する特性の全てを良好にすることは、従来は極めて困難であった。

従って、本発明の第1の目的は、高い光沢性や良好なインク吸収性を有すると共に、発色性や色再現性にも優れた良好な画像品質を得られるインクジェット記録媒体を提供することにある。

本発明の第2の目的は、高い光沢性や良好なインク吸収性を有すると共に、発色性や色再現性にも優れたインクジェット記録媒体の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、支持体上にコロイダルシリカを主成分とするインク受理層を設け、該インク受理層上に特殊なポリマー分散物を塗工することにより、高い光沢性、良好なインク吸収性、発色性、及び色再現性を有するインクジェット記録媒体を得ることが出来ること

を見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、支持体上に、コロイダルシリカを主成分とするインク受理層と該インク受理層上にポリマー分散物を塗工してなる光沢層を有するインクジェット記録媒体であって、前記ポリマー分散物が、単量体成分として、少なくともカチオン性単量体、(メタ)アクリルアミド、スチレン及びメチルメタクリレートとを共重合反応させたスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物であると共に、該ポリマー分散物中のポリマー微粒子が粒子形状を保ったまま前記インク受理層上に存在して前記光沢層を形成していることを特徴とするインクジェット記録媒体及びその製造方法である。

本発明においては、ポリマー分散物中のポリマー微粒子の平均粒子径が100～200nmであることが好ましい。

また、特に高級感を重視する場合には、記録媒体表面の75度鏡面光沢度を50%以上とすることが好ましい。

また、支持体とインク受理層の間に、微粒合成シリカと親水性バインダーからなるアンダー層を設けることが好ましい。

さらに前記ポリマー分散物中のポリマー微粒子が、単量体成分として、カチオン性単量体を2～30重量%含有することが好ましく、ポリマー分散物をインク受理層上に塗工・乾燥した後には、カレンダー処理を行わないことが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のインクジェット記録媒体の支持体は特に制限されるものではなく、木材繊維を主体とする紙、ポリエチレンなどのプラスチック類、又は木材繊維や合成繊維を主体とした不織布のようなシート状物質が挙げられる。紙の場合には、内添サイズ剤や填料を適宜添加することが出来る他、サイズプレスの有無等何等制限されるものではない。

【0011】

本発明の支持体に使用される木材パルプとしてはLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等が含まれる。本発明においては、これらの木材パルプに、必要に応じて公知の填料や

バインダー、サイズ剤、定着剤、歩留まり向上剤、紙力増強剤等の各種添加剤を1種以上混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機等の各種抄紙機にて紙匹を形成した後、乾燥させることによって支持体を得ることができる。本発明においては、特にインク吸収性に優れた支持体を使用することが望ましい。

【0012】

本発明のインク受理層には、無機顔料としてコロイダルシリカが用いられる。コロイダルシリカとは、湿式法で合成された一次粒子径が数nm～100nm程度の合成シリカである。コロイダルシリカは一般に一次粒子が孤立して存在するために、塗膜を形成した場合粒子が密な状態で存在する。従ってインク定着性や発色性に影響を与えるインク定着効率は良く、また密に詰まることによって塗工層強度も高いものとなる。また、インク受理層は2層以上の多層で構成することも出来る。

【0013】

また一般に、コロイダルシリカ粒子は形状が球状であってそれ自体がある程度の造膜性を有し、その傾向は粒子径が小さいものほど顕著である。粒子径の大きな球状コロイダルシリカを用いた場合には、造膜性を確保するためにバインダーが必要となり、コロイダルシリカ層のインク吸収速度がかえって小さくなる。一方粒子径の小さい球状コロイダルシリカは、造膜性は良いが、造膜後の粒子間の空隙が小さくなるのでインク吸収速度は小さい。

【0014】

本発明においては、一次粒子が数個ないし十数個鎖状に連結した鎖状コロイダルシリカを使用すると、造膜時にコロイダルシリカ同士が適度に絡み合い、バインダーを使用しなくてもシリカ粒子の脱落が抑制されるのみならず、特に大きなインク吸収速度を必要とするフォトタイプインクジェットプリンターへ使用する際に求められるような、適度な大きさの空隙を得ることができる。

【0015】

本発明のインク受理層に用いられるコロイダルシリカとしては、上記した球状あるいは鎖状など種々の形状のものを使用することが出来るが、本発明において

は特に鎖状コロイダルシリカを使用することが好ましい。さらに必要に応じて、2種以上のコロイダルシリカを混合して使用することも可能である。

本発明の光沢層（カチオン性ポリマーの層）はインク透過性の点で薄いほうが好ましい。また、光沢層の下層のインク受理層に用いられる無機顔料の粒子径が大きいと、その顔料の凹凸形状が反映されるので、光沢性が向上しない。従って、本発明におけるインク受理層には、無機顔料として粒子径の小さなコロイダルシリカを、光沢層の下層として用いる。

【0016】

本発明のインクジェット記録媒体に用いるコロイダルシリカは、それ自体が造膜性を有しているため、必ずしもインク受理層中に結着剤を必要としないので、本発明においては、必要に応じて結着剤を用いる。上記結着剤としては、例えばポリビニルアルコール、カゼイン、ゼラチンなどの水溶性高分子、またはSBラテックス、NBラテックス、アクリル系ラテックス、酢酸ビニル系ラテックス等の水分散性高分子を用いることが出来る。結着剤の配合部数は、コロイダルシリカ100重量部に対し、0～10重量部であることが好ましく、特に0～5重量部であることが好ましい。結着剤の配合部数が10重量部より多いと表面強度は上昇するものの、インク吸収性や光沢度が低下する。

【0017】

本発明のインク受理層には、更にカチオン性化合物を含有させることが好ましい。本発明で使用されるカチオン性化合物とは、水性染料インク中に含有される水溶性直接染料や水溶性酸性染料中のスルホン酸基、カルボキシル基等と不溶な塩を形成する2級アミン、3級アミンあるいは4級アンモニウム塩を含有するいわゆる染料定着剤である。カチオン性化合物は単独または2種以上を組み合わせても良い。

本発明においては、添加剤として、更に、サイズ剤、界面活性剤、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、保水剤などを適宜配合することもできる。

【0018】

インク受理層の塗工量は、インク受理層のインク吸収容量及び実用に耐えられる程度のインク受理層と支持体の接着強度を基準に決定することができる。インク受理層 1 層あたりの乾燥塗工量は $1 \sim 6 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。1 層あたりの乾燥塗工量が 1 g/m^2 未満であると、塗工面の均一性が不十分となる。一方、1 層あたりの乾燥塗工量が 6 g/m^2 を超えると、粉落ちが発生する上乾燥後の塗工層にひび割れが多くなり、印字の際にインクがひび割れの溝に沿って表面を流れる現象が発生し、画像が乱れるので好ましくない。

【0019】

本発明においては、支持体上に設けられるインク受理層の層構成及び各層の成分構成については、特に限定されるものではない。すなわち、インク受理層を支持体の片面あるいは両面に 2 層以上設けてもよい。また、本発明において、支持体の片面にインク受理層を設けた場合、その反対側の面にカール矯正あるいは搬送性改良等の目的で塗工層を設けることも可能である。

【0020】

本発明においては、インクジェット記録媒体のインク吸収性や画質の向上のために、インク受理層と支持体の間に、更にアンダー層を設けることが好ましい。アンダー層に用いる顔料としては合成シリカ、アルミナやアルミナ水和物（アルミナゾル、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト等）、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の無機顔料はもとより、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、尿素樹脂等の有機白色顔料等も使用することが出来る。これらの中では平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 以下の微粒合成シリカが最も好ましい。また、アンダー層の結着剤としては、前記したインク受理層の場合と同様のものが好ましく用いられる。

【0021】

アンダー層の塗工量は、目的に応じて適宜決定することができるが、本発明においては、乾燥塗工量が $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましい。乾燥塗

工量が 5 g/m^2 に満たないと、アンダー層である塗工層が支持体表面を完全に覆うことが難しいので、塗工層によるインクの吸収ムラが発生し、印字性能に悪影響が生じる。また、乾燥塗工量が 30 g/m^2 を超えると、インク受理層と支持体間の接着強度が実用に耐えられないレベルとなり、粉落ちと呼ばれる、支持体からの塗工層の剥離等が発生し、重大な問題が生じる。

【0022】

本発明においては、インクジェット記録媒体の光沢性及び発色性を更に向上させるために、インク受理層の上に、カチオン性ポリマーの分散物を、インク透過性を有するように塗工して光沢層を設ける。上記カチオン性ポリマーの分散物とは、単量体成分として、少なくともカチオン性単量体、（メタ）アクリルアミド、スチレン及びメチルメタクリレートとを共重合反応させたスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物である。その製造方法の概略は以下の通りである。

【0023】

単量体の種類と好ましい重量割合は、(メタ)アクリルアミド2～20重量%、スチレン20～60重量%、メチルメタクリレート20～60重量%、カチオン性単量体2～30重量%、その他のエチレン性単量体0～20%で、これらの範囲で全体が100%になるように調整する。但し、上記に示す割合は、各化合物の仕込み量の範囲を表したものである。ここで用いるカチオン性の単量体としては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどの第三級アミンを有するカチオン性ビニル単量体が挙げられ、さらに、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジエチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウム

ウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルジエチルベンジルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドやジメチルジアリルアンモニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩を有する単量体の他、2官能のカチオン性単量体などが挙げられる。

その他のエチレン性単量体としては、(メタ)アクリル酸エチルなどの低級エステル、(メタ)アクリル酸、イタコン酸などカルボキシル基含有単量体、スチレンスルホン酸などのスルホン酸基含有単量体などがある。

【0024】

本発明におけるカチオン性ポリマー分散物の合成は、カチオン性若しくはノニオン性の乳化剤水溶液中に、(メタ)アクリルアミド、及び上述したカチオン性単量体と、チオグリコール酸などの連鎖移動剤を混合溶解し、この水溶液中にスチレン、メチルメタクリレート、その他のエチレン性単量体の混合物を滴下もしくは混合し、加温攪拌しながらカチオン系重合開始剤を添加して重合させ、重合反応終了後に中和して行う。重合温度も含めた、種々の反応条件を適宜選択することにより、平均粒子径が100～200 nm程度のポリマー分散物が得られる。前記範囲の組成で重合して得られたポリマーは、常温で非造膜性ポリマー粒子である。従って通常の乾燥工程で使用される以上の温度や無理な摩擦熱を掛けることなく乾燥又は処理すれば、親水性やカチオン性の官能基を粒子表面に有すると共に、ポリマー粒子間に空隙を維持した、インク透過性を有する光沢層を形成することができる。

【0025】

本発明におけるカチオン性ポリマー分散物の合成では、炭素-炭素二重結合を1分子内に2個以上有する、即ち架橋性を有する単量体や乳化剤を使用することは好ましくない。ポリマー分散物を架橋させることで、ポリマー粒子の、特に表層部分が硬くなり、塗工乾燥時のレベリングが起こりにくくなる。そのため塗工層表面の平滑性は低く、高い光沢発現効果は殆ど得られず、所望する高光沢を有するインクジェット記録媒体を得ることは困難となる。また、ポリマーのガラス転移温度(T_g)は、ポリマー中に含まれる各単量体のホモポリマーのガラス転

移温度 ($T_{g n}$: $F_{o x}$ の式においてのみ単位は絶対温度 K) 及び各単量体の重量分率 (w_n) を用いて、下記の $F_{o x}$ の式により求められる。

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} + \dots + w_n/T_{gn}$$

【0026】

上記カチオン性ポリマーの分散物を用いて、インク吸収性に優れたインクジェット記録媒体を製造する本発明においては、前記支持体上に必要に応じてアンダー層を設け、その上にインク受理層としてコロイダルシリカを塗工、乾燥した下塗り紙を調製し、次いで上記カチオン性ポリマーの分散物、及び必要に応じて上記カチオン性ポリマーを結合するための親水性バインダーを 0～10 重量% 混合した液を前記下塗り紙の表面に塗工し、光沢層を設ける。

【0027】

本発明における光沢層は薄く塗工することが好ましく、片面当りの塗布量が固形分換算で 0.3～3.0 g/m² 程度となるように塗工、乾燥される。均一に塗工した場合には、塗工量が少なくても光沢度は向上するが、0.3 g/m² 未満では均一なポリマー微粒子層が形成できない恐れがあり、逆に、塗工量が多すぎると、前記したポリマー微粒子間の空隙を維持することが出来ないのでインク吸収性が悪化する。

【0028】

アンダー層、インク受理層又は光沢層を支持体表面やインク受理層表面に設けるために、本発明においては、一般的な塗工装置である各種ブレードコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、バーコーター、ゲートロールコーター、カーテンコーター、ショートドゥエルコーター、グラビアコーター、フレキシソグラビアコーター、サイズプレス等の各種装置をオンマシン又はオフマシンで使用する事ができる。

【0029】

本発明においては、各層を塗工する前または塗工した後に、マシンカレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置で表面処理することも可能であり、それにより一層光沢度は向上する。カレンダー処理に当たっては、特に光沢層については、ポリマー微粒子を溶融して皮膜化させることのない

圧力や温度を選択することが重要となる。しかしながら、カレンダー処理を行うと、インクジェット記録媒体のインク吸収性が劣る傾向になること、及び、本発明のインクジェット記録媒体においては、インク受理層上にカチオン性ポリマーの分散物を塗工・乾燥した時点で高い光沢性を有するのでカレンダー処理は必要ではなく、むしろカレンダー処理を行わない方がよい。

【0030】

本発明により、高い光沢性と良好なインク吸収性を有すると共に、発色性及び色再現性にも優れた良好な画像品質を有するインクジェット記録媒体が得られる理由は定かではないが、以下のように推定される。すなわち、スチレン及びメチルメタクリレートを主成分として共重合させることによってポリマーのガラス転移温度が室温に比べて十分に高くなるので、塗工層を乾燥した時点では、共重合体ポリマーは粒子形状を維持したままインク受理層上に存在し、該粒子同士が点接着して空隙を有する層構造となるため、その空隙からインクの浸透が図られると推定される。更に、高い比率でスチレン単量体を共重合させることにより、より大きな光沢向上効果が得られる。また、水溶性の(メタ)アクリルアミドを共重合させているので、粒子表面に親水性官能基が存在し、インク媒体の該粒子間への浸透が速やかに行われることとなる。更に、前記三級アミン若しくは四級アンモニウム塩を有するカチオン性単量体を共重合させ、しかも重合時にカチオン性若しくはノニオン性の乳化剤、及びカチオン系重合開始剤を使用することにより、粒子表面に多数のカチオン性官能基を有するポリマー分散物が合成できる。これによって、アニオン性の染料インクを該粒子間空隙において効率良く定着させることが可能となる。このようにして、発色性及び色再現性に優れた画像が得られると推定される。

【0031】

一方、コロイダルシリカの粒子径は非常に小さいため、インク受理層表面は非常に平滑なものとなる。さらに該インク受理層上に塗布されたカチオン性ポリマーの分散物におけるポリマーの平均粒子径は100～200nm程度と極めて小さいので、可視光の低波長領域の光を殆ど散乱させることがない。これにより、光の乱反射が抑止され、高い光沢性を有するインクジェット記録媒体を得ること

ができる。

【0032】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳述するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。また、実施例において示す「部」及び「%」は、特に明示しない限り重量部及び重量%を表す。

【0033】

<カチオン性ポリマー分散物の合成例1>

攪拌機、温度計を具備した反応容器に、水310部と30%オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド（カチオンAB：日本油脂（株）製の商品名）9部、50%アクリルアミド水溶液32部、チオグリコール酸1部、80%メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド14部、スチレン86部、及びメチルメタクリレート46部を仕込んで混合し、窒素ガスを吹き込みながら昇温し60℃とした。次いで、4%の2,2-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド（V-50：和光純薬（株）製の商品名）水溶液12部を加えて重合を開始した。発熱重合し、85℃に1時間保った後、4%の2,2-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド水溶液2部を加えて80℃で2時間保ち重合を終了した。水で希釈し、固形分濃度28%で粘度10 mPa・s、平均粒子径140 nm、ガラス転移温度103度のカチオン性ポリマーの分散物を得た。

【0034】

<カチオン性ポリマー分散物の合成例2>

攪拌機と温度計を具備した反応容器に、水330部と酢酸6.5部、30%セチルトリメチルアンモニウムクロライド（コータミン60W：花王（株）製の商品名）6.4部、50%アクリルアミド水溶液16部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート16部、チオグリコール酸1部、スチレン64部、メチルメタクリレート61部、及びn-ブチルアクリレート11部を仕込んで混合した。窒素ガスを吹き込みながら昇温し、60℃とした中に6%の2,2-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド（V-50：和光純薬（株）製の商品名）

品名) 水溶液 4. 2 部を加えて重合を開始させた。発熱重合で 85℃ に 1 時間保った後、3% の 2,2-アゾビス-2-アミジノプロパンジハイドロクロライド 水溶液 3. 7 部を加えて 80℃ で 1 時間攪拌した。その後冷却して水で希釈し、固形分濃度 30% で粘度 160 mPa·s、平均粒子径 140 nm、ガラス転移温度 77 度のカチオン性ポリマーの分散物を得た。

【0035】

<ポリマー分散物の比較合成例 1>

攪拌機、滴下槽及び温度計を具備した反応容器に、水 300 部と反応性乳化剤としてアリルニルフェノールポリオキシエチレンオキシド (EO 付加 10 モル) 付加硫酸エステルアンモニウム (アクアロン HS-10: 第一工業製薬 (株) 製の商品名) 9 部、50% アクリルアミド水溶液 25 部、及び水溶性連鎖移動剤としてチオグリコール酸 1 部を混合した。窒素ガスを吹き込みながら 75℃ に昇温して、スチレン 140 部、メチルメタクリレート 86 部、エチルアクリレート 10 部、アクリル酸 1 部の混合物を 2 時間かけて滴下した。同時に、2% 過硫酸アンモニウム水溶液 25 部を 2 時間 15 分かけて滴下した。次いで、85℃ で 2 時間攪拌して重合を終了させ、アンモニア水を加えて pH 8.0 に中和し、固形分濃度 38%、粘度 110 mPa·s、平均粒子径 82 nm、ガラス転移温度 97 度のポリマー分散物を得た。

【0036】

実施例 1.

<基紙>

広葉樹漂白クラフトパルプ 90% と針葉樹漂白クラフトパルプ 10% を混合叩解して濾水度を 350 ml に調整したパルプに、炭酸カルシウム 15 部、カチオン化澱粉 4 部、及びアニオン化ポリアクリルアミド 0.3 部を添加し、長網抄紙機で抄造乾燥した後マシンカレンダー処理を行い、坪量 157 g/m² の基紙を製造した。

【0037】

<アンダー層>

合成非晶質シリカ (ファインシール X-37B: (株) トクヤマ製の商品名)

100部、ポリビニルアルコール（PVA-117：（株）クラレ製の商品名）
40部、スチレンブタジエンラテックス（LX438C：日本ゼオン（株）製の商品名）5部、サイズ剤（ポリマロン360：荒川化学工業（株）製の商品名）
2部、染料定着剤（PAS-H-10L：日東紡績（株）製の商品名）5部に希釈水を加え、攪拌混合して、固形分濃度20%の塗料を得た。この塗料を、バーブレードコーターを用いて前記支持体上に塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工し、アンダー層を塗工層として有する塗工紙を得た。

【0038】

<インク受理層>

上記のようにして製造したアンダー層用塗料を塗工した基紙に、コロイダルシリカ（スノーテックスOUP：日産化学工業（株）製の商品名）100部、染料定着剤（PF700：（株）昭和高分子製の商品名）6部を混合した、固形分濃度が16%の塗料を、バーブレードコーターを用いて塗工量が合計 8 g/m^2 となるように塗工した。

【0039】

<光沢層>

前記合成例1で調製したカチオン性ポリマー分散物を固形分換算で100部及びポリビニルアルコール（PVA-217：（株）クラレ製の商品名）2部を添加した、固形分が10%の塗工液を、前記インク受理層が形成された基紙上に、バーブレードコーターを用い、塗工量が 1.0 g/m^2 となるように塗工乾燥し、実施例1のインクジェット記録媒体を得た。

【0040】

実施例2.

実施例1で使用したカチオン性ポリマー分散物の代わりに前記合成例2で調製したカチオン性ポリマー分散物を使用した他は、実施例1と全く同様にして実施例2のインクジェット記録媒体を得た。

【0041】

実施例3.

実施例1で製造した基紙上に、上記インク受理層の塗料を、バーブレードコー

ターを用いて合計 15 g/m^2 塗工した。その後実施例 1 と全く同様にして光沢層を塗工し、実施例 3 のインクジェット記録媒体を得た。

【0042】

実施例 4.

実施例 1 で製造した光沢層まで塗工したインクジェット記録媒体を、室温で線圧 100 kg/cm のソフトニップカレンダーでカレンダー処理を行い、実施例 4 のインクジェット記録媒体を得た。

【0043】

比較例 1.

実施例 1 で光沢層に用いたカチオン性ポリマー分散物の代わりに、前記比較合
成例 1 で調製したポリマー分散物を用いた他は、実施例 1 と全く同様にして比較
例 1 のインクジェット記録媒体を得た。

【0044】

比較例 2.

実施例 1 で光沢層に用いたカチオン性ポリマー分散物の代わりに、カチオン性
アクリル樹脂エマルジョン (NM-11: 三井化学 (株) 製の商品名) (平均粒
子径 125 nm 、ガラス転移温度 -20 度) を用いた他は、実施例 1 と全く同様
にして比較例 2 のインクジェット記録媒体を得た。

【0045】

比較例 3.

実施例 1 で製造したアンダー層を塗工した基紙上に、更に上記アンダー層の塗
料を、バーブレードコーターを用いて 5 g/m^2 、合計 17 g/m^2 塗工した。そ
の後、実施例 1 と全く同様にして光沢層を塗工し、比較例 3 のインクジェット記
録媒体を得た。

【0046】

<評価方法>

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 で得られた記録媒体の評価を、以下のようにし
て行った。各項目において、△以上の評価であれば実用することができる。

またインクジェット印字の評価については、インクジェットプリンターとして

セイコーエプソン社製の P M - 9 0 0 0 C を用いて、半光沢フォト紙・きれいモードで印字を行った。

【 0 0 4 7 】

< 白紙光沢度 >

塗工紙の 7 5 ° 鏡面光沢度を、J I S - P - 8 1 4 2 に準拠して、村上色彩技術研究所製鏡面光沢度計 (G M - 2 6 f o r 7 5 °) により測定した。

○：7 5 ° 鏡面光沢度が 6 0 % 以上である。

△：7 5 ° 鏡面光沢度が 5 0 % 以上 6 0 % 未満である。

×：7 5 ° 鏡面光沢度が 5 0 % 未満である。

【 0 0 4 8 】

< 発色性 >

表計算ソフト『エクセル』でブラック、シアン、マゼンダ、イエローのベタ画像を作製して印字した。恒温恒湿室にて 2 4 時間放置した後、マクベス濃度計 (R D 9 1 5 、M a c b e t h 社製) を用いて各色の印字濃度を測定し、得られた測定値の合計により評価した。

○：4 色合計が 7 . 5 以上である。

△：4 色合計が 7 . 0 以上 7 . 5 未満である。

×：4 色合計が 7 . 0 未満である。

【 0 0 4 9 】

< インク吸収 >

レッドとグリーン、及びブルーとイエローの各ベタ画像を隣り合わせにして印字し、その境界部の滲み具合を総合評価した。

○：境界部が鮮明でかつ滲みが認められない。

△：境界部がやや不鮮明だが滲みは認められない。

×：境界部が不鮮明で滲みが認められる。

【 0 0 5 0 】

< 色再現性 >

シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブラック各色のベタ印字部を分光色差計 (N F 9 9 9 : 日本電色工業 (株) 製の商品名) を用いて D 6 5 光

源、10度視野で測定し、 $L^*a^*b^*$ 値を求め、その時の a^* 値をx軸上に、 b^* 値をy軸上にプロットし、隣り合った各点を結んで出来る六角形の面積（Gamut面積）を測定して評価した。

○：Gamut面積が11000以上である。

△：Gamut面積が9000以上11000未満である。

×：Gamut面積が9000未満である。

【0051】

評価の結果は表1に示した通りである。表中の○又は△の評価であれば実用上問題ないが、×の評価では実用上問題がある。

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
白紙光沢度	○	○	○	○	○	△	×
発色性	○	△	○	○	△	○	×
インク吸収性	○	○	△	○	○	×	○
色再現性	○	○	○	○	×	○	×

【0052】

表1から明らかなように、実施例1～4のインクジェット記録媒体は、高い光沢性と良好なインク吸収性を有すると同時に、発色性及び色再現性が特に優れている。アニオン性のインク透過性ポリマー分散物を光沢層とした比較例1では、良好な白紙光沢度とインク吸収性を示しているが、特に色再現性に劣っていることが分かる。また、光沢層としてガラス転移温度の低いポリマー分散物を塗工した比較例2では、白紙光沢度と発色性は良好であるものの、塗工後の乾燥時に、熱でポリマー同士が溶融・皮膜化するために粒子間空隙が殆どなく、特にインク吸収性が劣る結果となった。更に、コロイダルシリカを主成分とするインク受理層を設けない比較例3の場合には、光沢層表面に明瞭な凹凸が存在するため白紙光沢度はかなり低く、さらに発色性、色再現性も劣る。このことから、通常の湿式シリカをインク受理層に用いた場合は、高光沢のインクジェット記録媒体は得られないことが分かる。

これらの結果は、本発明により得られたインクジェット記録媒体が、高い光沢性や良好なインク吸収性を有するだけでなく発色性及び色再現性にも優れた良好な画像品質を得られるものであることを実証するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い光沢性や良好なインク吸収性を有すると共に、発色性や色再現性にも優れた良好な画像品質を得られるインクジェット記録媒体、及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に、コロイダルシリカを主成分とするインク受理層と該インク受理層上にポリマー分散物を塗工してなる光沢層を有するインクジェット記録媒体。前記ポリマー分散物は、単量体成分として、少なくともカチオン性単量体、（メタ）アクリルアミド、スチレン及びメチルメタクリレートを共重合反応させたスチレン・アクリル系ポリマー微粒子の分散物である。また該ポリマー分散物中のポリマー微粒子は粒子形状を保ったまま前記インク受理層上に存在して、粒子間に空隙を有する前記光沢層を形成している。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 2 8 2 8 9
受付番号	5 0 2 0 1 7 0 6 8 5 2
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 1 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年11月12日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 2 8 2 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 4 8 4]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1 9 9 3 年 4 月 7 日
名称変更
東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号
日本製紙株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 2 8 2 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 3 8 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の 4

氏 名

ハリマ化成株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.